

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОКСИПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. П. КУЛЕВ и Т. Н. ГОРИЗОНТОВА

Потенциометрический метод, как показали наши опыты [1], дает возможность судить о скорости лакообразования в зависимости от характера протравы, нанесенной на ткань. Так как э.д.с. возникает в результате взаимодействия ализарина с металлом протравы, на величину э.д.с. и время достижения максимума ее должна оказывать влияние и природа оксипроизводного антрахинона. Для проверки этого соображения нами был изучен ряд соединений, отличающихся друг от друга числом оксигрупп и положением их в молекуле: α -оксиантрахинон, β -оксиантрахинон, хинизарин, ализарин, β -метилвый эфир ализарина, ксантопурпурин и пурпурин.

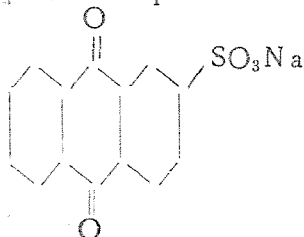
Экспериментальная часть

Опыты с α -оксиантрахиноном

α -Оксиантрахинон получался из фталевого ангидрида и фенола в присутствии серной кислоты [2]. 10 г фталевого ангидрида, 8 г фенола и 100 мл серной кислоты (уд. в. 1,84) нагревались на масляной бане при температуре 170° в течение 2 часов. По охлаждении масса подвергалась перегонке с водяным паром. Желтый кристаллический осадок α -оксиантрахинона перекристаллизовывался из спирта. α -Оксиантрахинон-игольчатые кристаллы желтого цвета, растворимые в едких щелочах с красной окраской; т. пл. 190°. Для приготовления красильной пасты 1 г α -оксиантрахинона растирался в ступке с 9 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия отстаивалась, сливалась с осадка и помещалась в герметически закрытый сосуд. К 0,3 г мелкоосуспендированного осадка приливалось 100 мл дистиллированной воды; раствор тщательно перемешивался и ставился в термостат, где он находился до тех пор, пока температура не достигала 20°C, после чего в раствор погружался платиновый сетчатый электрод. По достижении постоянной разности потенциалов (через 60 мин.), электрод вынимался, на него наматывался стандартный образец протравленной алюминием ткани и снова погружался в красильную ванну. Изменение э.д.с. представлено данными табл. 1

Опыты с β -оксиантрахиноном

β -Оксиантрахинон получался сплавлением серебристой соли



с гидратом окиси кальция [3]. 30 мл десятипро-

Таблица 1

№ спб. тов	Э.д.с. в милливольтах через													
	2	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120
	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.
1	274	323	340	342	344	345	346	348	350	350	350	350	350	350
2	283	321	337	340	341	343	347	349	349	349	349	349	349	349
3	285	320	335	339	342	344	346	349	349	350	350	350	350	350
4	278	322	339	340	343	345	347	348	349	349	349	349	349	349
5	278	323	335	340	342	343	345	347	348	349	350	350	350	350
Среднее значение э.д.с.	280	322	337	340	343	344	346	348	349	349	349	349	349	349

центного олеума нагревалось в круглодонной колбе до 130° на масляной бане; туда же при помешивании добавлялось 20 г антрахинона. Смесь выдерживалась в течение двух часов при 160° , затем охлаждалась до 100° и выливалась в стакан с 500 мл холодной воды. Невошедший в реакцию антрахинон выпадал в осадок. Слитый с осадка раствор нагревался почти до кипения и отфильтровывался. Горячий фильтрат нейтрализовался едким натром, охлаждался до комнатной температуры, а выпавшая в виде белых чешуек серебристая соль отделялась фильтрованием. Выход серебристой соли составлял 21,8% теоретического.

Для получения β -оксиантрахинона смесь из 17 г серебристой соли, 20 г окиси кальция, 5 г хлористого кальция и 150 мл дистиллированной воды нагревалась в автоклаве до 150° при 5 атм. давления в течение 4 часов [4]. Образовавшаяся оранжево-розовая жидкая масса кипятилась 1 час с дистиллированной водой и отфильтровывалась в горячем состоянии. Фильтрат обрабатывался соляной кислотой до перехода красного цвета раствора в желтый. Выпавший осадок β -оксиантрахинона фильтровался на воронке Бюхнера и перекристаллизовывался из спирта. Мелкие кристаллы желтого цвета с т. пл. 304° .

Опыты с β -оксиантрахиноном проводились в тех же условиях, что и с α -оксиантрахиноном.

Таблица 2

№ опытов	Э.д.с. в милливольтах через														
	2 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	25 мин.	30 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.	70 мин.	80 мин.	90 мин.	100 мин.	120 мин.
1	298	321	330	338	349	352	352	352	352	352	352	352	352	352	352
2	296	325	332	340	350	351	352	354	354	354	354	354	354	354	354
3	300	322	330	339	349	350	352	352	352	352	352	352	352	352	352
4	302	319	329	338	348	349	350	351	351	351	351	351	351	351	351
5	295	318	330	340	349	352	353	353	353	353	353	353	353	353	353
Среднее значение Э.д.с.	298	321	330	339	349	350	352	352	352	352	352	352	352	352	352

По величине э.д.с и времени достижения максимума ее β -оксиантрахинон проявил несколько большую активность, чем α -оксиантрахинон.

Опыты с ализарином

Продажный ализарин подвергался очистке от примесей флаво-и антрапурпуринов по способу Ильинского [5]. Очищенный продукт имел т. пл. 283°. При погружении протравленной ткани в раствор ализарина наблюдался следующий порядок изменения э.д.с.

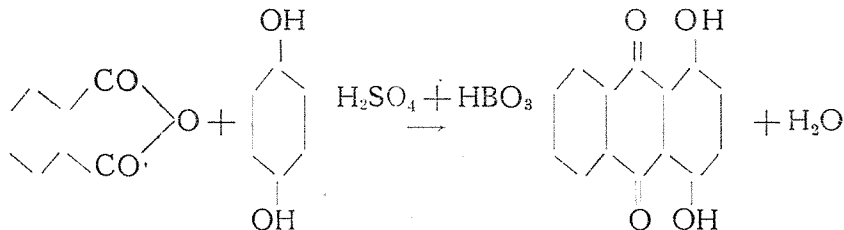
Таблица 3

№ опытов	Э.д.с. в милливольтгах через														
	2	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	120
	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.	мин.
1	285	343	328	330	333	335	337	338	340	340	340	340	340	340	340
2	286	322	329	331	332	334	338	339	340	341	341	341	341	341	341
3	284	323	327	330	334	336	335	339	340	340	340	340	340	341	341
4	285	321	325	327	330	332	337	337	337	337	337	337	337	337	337
5	283	320	328	327	329	333	337	337	338	338	338	338	338	338	338
Среднее значение э.д.с.	284	322	328	331	332	335	337	338	339	340	340	340	340	340	340

Максимальная э.д.с. достигается здесь через 60 мин., т. е. через такой же промежуток времени, что и в случае α -оксиантрахинона, но по величине она меньше, чем у этого последнего.

Опыты с хинизарином

Хинизарин синтезировался из фталевого ангидрида и гидрохинона по методу Родионова, Богословского и Федоровой [9]



Для опыта применялась смесь из
гидрахинона
фталевого ангидрида
серной кислоты

5,0 г
20,0 г
5,0 г

Полученный продукт имел т. пл. 199°C. Хинизарин, дважды перекристаллизованный из 150 мл ледяной уксусной кислоты, представляет собой красновато-оранжевые кристаллы с т. пл. 199°C.

Результаты исследования приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ опытов	Э.д.с. в милливольтгах	Время в минутах														
		2	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	120
1		287	320	328	331	334	335	337	338	338	339	339	339	339	339	339
2		289	328	326	339	340	341	342	342	342	342	342	342	342	342	342
3		285	322	327	335	338	339	339	340	340	340	340	340	340	340	340
4		281	320	328	332	335	337	339	340	341	341	341	341	341	341	341
5		285	323	327	334	336	338	339	341	342	342	342	342	342	342	342
Среднее		285	323	329	334	336	338	339	340	341	341	341	341	341	341	341

Опыты с β -метиловым эфиром ализарина

В литературе описано два способа получения этого эфира. По Перкину [6] он получается нагреванием смеси иодистого метила, бензола и ализарата калия в запаянной трубке до 230°. По Греббе и Адерсу [7] β -метиловый эфир образуется уже при встряхивании разбавленного щелочного раствора ализарина с метилсульфатом или лучше при нагревании ализарата натрия с диметилсульфатом. Попытки получения эфира указанными способами не привели к положительным результатам, так как по первому способу выход продукта не превышает 7—8%, а по второму—он получается сильно загрязненным примесями и с трудом поддается очистке. Устранить эти недостатки удалось с применением следующей рецептуры. 3 г ализарина смачивают 10 мл диметилсульфата и нагревают в колбе с обратным холодильником до 120° в течение 30 мин. К охлажденной до 40—50° смеси приливают 20 мл метилового спирта и прибавляют порциями через капельную воронку 30 мл насыщенного раствора едкого натра. Для предотвращения бурно протекающей реакции необходимо применять постоянное перемешивание. Получившаяся коричнево-фиолетовая масса выдерживается при 120° еще 30 минут, а затем охлаждается и обрабатывается соляной кислотой до нейтральной реакции. Желтоватый осадок промывается горячей водой, высушивается и перекристаллизовывается из спирта. Метиловый эфир ализарина представляет собой порошок светлорозового цвета с т. пл. 231°.

Результаты анализа:

	Вычислено %	Найдено %
Углерода	70,86	70,52
Водорода	3,93	4,02
Кислорода	25,21	25,46

Молекулярный вес (по Расту):

Вычислено	254,08
Найдено	253,1

Опыты с β -метиловым эфиром ализарина дали следующие результаты:

Таблица 5

№ опы- тов	Э.д.с. в милливольт-часах через														
	2 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	25 мин.	30 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.	70 мин.	80 мин.	90 мин.	100 мин.	120 мин.
1	308	325	335	335	346	339	370	346	345	346	346	346	346	346	346
2	314	328	334	347	339	340	342	344	345	346	346	346	346	346	346
3	312	328	336	337	339	340	341	343	346	347	347	347	347	347	347
4	310	328	332	335	346	348	340	342	344	345	345	345	345	345	345
5	312	328	333	336	338	339	340	343	345	347	347	347	347	347	347
Среднее значение э.д.с.	311	327	333	336	338	339	341	343	345	346	346	346	346	346	346

Таким образом, при одном и том же времени достижения максимума э.д.с. (60 мин.), β -метилсвязанный эфир заметно отличается по величине ее от самого ализарина (340 и 346 мв).

Опыты с ксантопурпурином (1,3-диоксиантрахином)

Ксантопурпурин получался восстановлением пурпурина по следующей методике [8]. К крепкому водному раствору аммиака (25-процентный NH_4OH) при помешивании прибавлялся пурпурин, а затем насыщенный раствор гидросульфита. Через некоторое время выпадали желтые листочки ксантопурпурина; осадок отфильтровывался и промывался горячей водой. С целью более полного извлечения ксантопурпурина фильтрат обрабатывался известью, нагревался до кипения и после фильтрования и подкисления соляной кислотой давал еще некоторое количество желтого осадка. При перекристаллизации из хлороформа ксантопурпурин выделялся в виде мелких яркожелтых кристаллов с т. пл. 259° .

При крашении протравленной ткани ксантопурпурином наблюдался следующий порядок изменения э.д.с.

Таблица 6

№ опы- тов	Э.д.с. в милливольтх через														
	2 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	25 мин.	30 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.	70 мин.	80 мин.	90 мин.	100 мин.	120 мин.
1	218	254	278	274	264	258	256	269	274	274	274	274	274	274	274
2	223	244	249	255	256	252	254	260	269	273	273	273	273	273	273
3	224	248	250	271	259	255	254	258	272	272	272	272	272	272	272
4	219	252	254	275	268	259	257	269	272	272	272	272	272	272	272
5	224	252	278	274	268	258	257	268	275	275	275	275	275	275	275
Среднее значение э.д.с.	222	250	255	265	263	256	256	265	273	273	273	273	273	273	273

В отличие от других испытанных нами оксипроизводных антрахинона ксантопурпурин дает два максимума э.д.с. 265 мв через 15 мин. и 273 мв через 50 мин.

Опыты с пурпурином (1, 2, 4-триоксиантрахином)

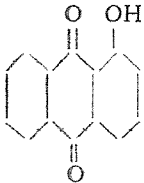
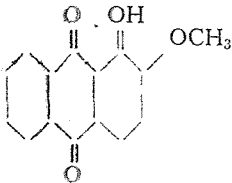
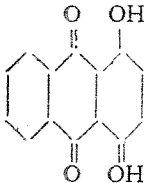
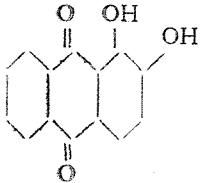
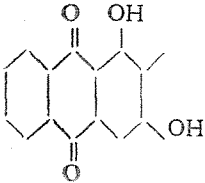
Пурпурин получался окислением ализарина по методу Родионова, Богословского и Федоровой [9]. Испытанию подвергалось вещество с т. плавления 269° .

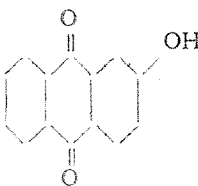
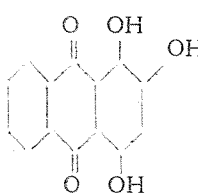
Результаты опытов с пурпурином представлены в табл. 7.

Таблица 7

№ опытов	Э.д.с. в милливольтх через														
	2 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	20 мин.	25 мин.	30 мин.	40 мин.	50 мин.	60 мин.	70 мин.	80 мин.	90 мин.	100 мин.	120 мин.
1	330	345	365	366	367	367	368	368	368	368	368	368	368	368	368
2	320	352	355	358	360	362	363	363	363	363	363	363	363	363	363
3	328	346	362	368	369	369	370	370	370	370	370	370	370	370	370
4	328	350	363	365	367	367	368	369	369	369	369	369	369	369	369
5	327	348	363	364	367	367	368	368	368	368	368	368	368	368	368
Среднее значение э.д.с.	327	348	362	364	366	367	368	368	368	368	368	368	368	368	368

Таблица 8

Краситель	Процесс крашения			Процесс закрепления		
	Максим. э.д.с. в мв	Время достиже- ния максим. э.д.с. в мин.	Цвет выкраски	Максим. э.д.с. в мв	Время достиже- ния максим. э.д.с. в мин.	Цвет выкраски
α - оксиантрахинон 	349	50	Желтый	325	30	Желтый
β - метиловый эфир ализарина 	345	50	Красноватый	327	30	Красновато-коричневый
Хинизарин 	341	50	Розовато-оранжевый	332	30	Розовато-оранжевый, медленно-переходящий в сиреневый
Ализарин 	340	50	Красновато-оранжевый	331	30	Красный
Ксантопурпурин 	265 273	15 40	Желтый	345	60	Желтый

Краситель	Процесс крашения			Процесс закрепления		
	Максим. э.д.с. в мв	Время достиже- ния максим. э.д.с. в мин.	Цвет выкраски	Максим. э.д.с. в мв	Время достиже- ния максим. э.д.с. в мин.	Цвет выкраски
β -оксиантрахинон 	352	20	Серовато-желтый	353	60	Желтовато-розовый
Пурпурин 	368	30	Темнокрасный	346	30	Темнокрасный

Таким образом, пурпурин дает наибольшую электродвижущую силу, максимум которой достигается через 30 мин. с момента погружения протравленной ткани в раствор красителя.

Изменение э.д.с. в закрепительной ванне

Возникновение э.д.с. при взаимодействии красителя с алюминиевой протравой дает основание предполагать, что аналогичное явление должно иметь место и при обработке окрашенной ткани в закрепительной ванне, т. е. в растворе соли кальция. Смоченные дистиллированной водой стандартные кусочки окрашенной ткани наматывались на сетчатый электрод и погружались в раствор ацетата кальция (0,001 м). Определение э.д.с. проводилось в тех же условиях, что и во всех указанных выше опытах с оксипроизводными антрахинона. Результаты представлены в сводной табл. 8.

При анализе данных, приведенных в таблице 8, обращает на себя внимание прежде всего тот факт, что из семи испытанных оксипроизводных антрахинона пять дали максимум э.д.с. через один и тот же промежуток времени (30 мин.). С ксантопурпурин и β -оксиантрахиноном этот максимум достигается через 60 мин. с момента погружения окрашенной ткани в закрепительную ванну, причем он значительно больше, чем максимум э.д.с., получающийся при крашении протравленной ткани теми же красителями.

α -Оксиантрахинон и β -метилловый эфир ализарина как при крашении, так и при закреплении дали почти одинаковые максимумы э.д.с., достигаемые в одно и то же время. Аналогичная картина наблюдается для хинизарина и ализарина, для которых характерным является также изменение цвета выкрасок при обработке их в закрепительной ванне.

Сходство в поведении различных оксипроизводных можно объяснить, повидимому, тем, что при взаимодействии с металлами для них имеет место

реакция одного и того же порядка, направление которой зависит главным образом от положения гидроксильных групп в молекуле красителя.

Подробнее этот вопрос будет рассмотрен нами особо ¹⁾).

Выводы

1. При погружении ткани, обработанной алюминиевой протравой в растворе красителя возникает электродвижущая сила, величина которой и время достижения максимума зависят от строения оксипроизводного антрахинона.

2. Найдено, что α -оксиантрахинон и β -метилловый эфир ализарина, имеющие по одной гидроксильной группе в α -положении, дают почти одинаковые максимальные величины э.д.с. в один и тот же промежуток времени. Аналогичное явление наблюдается для диоксипроизводных антрахинона (ализарина и хинизарина).

3. Ксантопурпурин и β -оксиантрахинон, у которых одна гидроксильная группа удалена от карбонила, дают максимум э.д.с. в более короткий срок, чем все другие испытанные соединения. Для ксантопурпурина, с гидроксильными группами в положении 1, 3, характерно наличие двух максимумов э.д.с.

4. Наибольшую электродвижущую силу дает пурпурин-оксипроизводное антрахинона с тремя гидроксильными группами.

5. При обработке окрашенной ткани раствором уксусно-кислого кальция одинаковый максимум э.д.с. с одним и тем же временем достижения его возникает у α -оксиантрахинона, метилового эфира ализарина, хинизарина и пурпурина, что свидетельствует о наличии для этих соединений реакции одного и того же порядка.

Для β -оксиантрахинона и ксантопурпурина в тех же условиях имеет место значительное увеличение э.д.с. и времени достижения максимума ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулев Л. П. и Горизонтова Т. Н. Зап. Сиб. ФАН, Труды химико-металлургического института 4, 3, 1950.
2. Bayer Saigo, Ber. 7, 969, Bl., Bd VIII, 338.
3. Ильинский М. А. Полупродукты и красители антраценового ряда, ГХТИ, Москва, 198, 1932.
4. Ворожцов Н. Н. Основы синтеза полупродуктов и красителей, т. 1, Госхимиздат, 252, 1940.
5. Ильинский М. А. Почетному академику Ильинскому. АН СССР, М.—Л., 317 1938.
6. Percin, J. Chem Soc. 434, 1889.
7. C. Graebe, Aders, Lieb. Ann, 318, 369, 1901.
8. Коган И. М. Химия красителей (синтетических). ОНТИ, Москва, 599, 1938.
9. Родионов В. М., Богословский Б. М. и Федорова А. М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 173, 174, 1948.

¹⁾ См. статью Л. П. Кулева и Т. Н. Горизонтовой „О механизме лакообразования при ализариновом крашении“, помещенную в этом томе.